

(54) METHOD FOR RECOVERING HEAVY METAL

(11) 1-141816 (A) (43) 2.6.1989 (19) JP

(21) Appl. No. 62-300559 (22) 28.11.1987

(71) SUMITOMO CHEM CO LTD (72) KIMIYAKI MATSUDA(2)

(51) Int. Cl. C⁰¹D17/00, B01J45/00, C01F17/00, C01G1/00, C01G3/00, C01G17/00, C01G43/00, C01G45/00, C01G49/00, C01G51/00, C01G53/00, C01G55/00

PURPOSE: To efficiently recover heavy metal without influence of coexisting ion, by bringing a soln. contg. the heavy metal into contact with a chelating agent obtd. by decomposing the amidoxime group and/or the imidodioxime group as a functional group with aq. acid or alkali soln.

CONSTITUTION: The chelating agent having the functional group(s) above-mentioned is treated by decomposing the group(s) at about 40~80°C with the aq. soln. of mineral acid such as hydrochloric acid, or at about 70~110°C with the aq. soln. of alkali such as NaOH. Then, the chelating agent obtd. by decomposing as above-mentioned is brought into contact usually at 10~100°C with the soln. contg. heavy metal to recover the heavy metal by adsorbing on the chelating agent. According to the method above-mentioned, the coexisting ion hardly effects the recovering, and the concn. of heavy metal in adsorption equil. can be reduced in an aq. soln. having high concn. of salts.

(54) PRODUCTION OF TRANSLUCENT ALUMINA MATERIAL POWDER

(11) 1-141817 (A) (43) 2.6.1989 (19) JP

(21) Appl. No. 62-298584 (22) 26.11.1987

(71) MITSUBISHI MINING & CEMENT CO LTD (72) KEIICHI IIDA(2)

(51) Int. Cl. C⁰¹F7/34, C04B35/10

PURPOSE: To obtain alumina material fine powder having high purity and excellent translucency due to homogeneously growing grains, by adding metal Mg to an org. solvent soln. of Al alkoxide in a fixed proportion to the alumina in the soln., thereafter by hydrolyzing, by drying the separated hydrolyzate and by calcining.

CONSTITUTION: The Al alkoxide such as aluminum isopropoxide is preferably dissolved in the org. solvent consisting of mixed solvent of isopropanol and benzene. Then, in the org. solvent soln., 0.1~10wt.% metal Mg to the amt. of Al alkoxide in the soln., expressed in terms of alumina is dissolved by heating, and thereafter, the soln. is hydrolyzed. The hydrolyzate is separated from the hydrolyzed liq. by centrifugation, filtration, etc., and dried. The dry material is preferably calcined at $\geq 1,150^{\circ}\text{C}$ to obtain the target transparent alumina material powder. The material powder has high purity and is highly characteristic fine particle with Mg component homogeneously distributed.

(54) PRODUCTION OF THIN OXIDE SUPERCONDUCTING FILM

(11) 1-141818 (A) (43) 2.6.1989 (19) JP

(21) Appl. No. 62-300755 (22) 27.11.1987

(71) MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD (72) HIDEO TORII(3)

(51) Int. Cl. C01G3/00, C04B41/87, C23C18/12, H01B13/00

PURPOSE: To obtain a thin superconductor film having a superconduction transition point above the temp. of liq. nitrogen by a relatively simple method by applying a soln. of specified nitrates in mixed alcohol to a substrate, drying the soln., repeating the applying and drying stages several times and calcining the resulting layer in an oxidizing atmosphere.

CONSTITUTION: A soln. of nitrates of barium or strontium, copper and lanthanoids in mixed alcohol is applied to a substrate and dried. The applying and drying stages are repeated plural times and the resulting layer is calcined in an oxidizing atmosphere to obtain an objective thin oxide superconductor film. This method is advantageous because the film can be synthesized under ordinary pressure without using a vacuum system. Since the molar ratios among the cations in the soln. to be applied are directly related to the chemical compsn. of the film, a thin superconductor film having a desired chemical compsn. is obtd. by controlling the molar ratios among the nitrates in the soln.

⑨ 公開特許公報(A)

平1-141816

④ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑥ 公開 平成1年(1989)6月2日

C 01 D 17/00
B 01 J 45/00
C 01 F 17/00
C 01 G 3/00
17/00
43/00
45/00
49/00
51/00
53/00
55/00

7508-4G
B-8017-4G
H-6939-4G
7202-4G
7202-4G
7202-4G
D-7202-4G
7202-4G
K-7202-4G
Z-7202-4G
B-7202-4G
7202-4G

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

④ 発明の名称 重金属の回収方法

④ 特 願 昭62-300559

④ 出 願 昭62(1987)11月28日

④ 発 明 者 松 田 公 昭 愛媛県新居浜市惣町5番1号 住友化学工業株式会社内
④ 発 明 者 越 智 賢 二 愛媛県新居浜市惣町5番1号 住友化学工業株式会社内
④ 発 明 者 小 坂 伊 知 郎 愛媛県新居浜市惣町5番1号 住友化学工業株式会社内
④ 出 願 人 住友化学工業株式会社 大阪府大阪市東区北浜5丁目1番地
④ 代 理 人 弁理士 諸石 光 照 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

重金属の回収方法

2. 特許請求の範囲

- 官能基としてアミドキシム基および/またはイミドジオキシム基を有するキレート剤を酸またはアルカリ水溶液と加熱することにより官能基を分解処理して得られるキレート剤と重金属を含有する溶液とを接触させることを特徴とする重金属の回収方法。
- 官能基の分解処理が酸アンモニア加水分解または酸ヒドロキシアルミン加水分解反応である特許請求の範囲第1項記載の重金属の回収方法。
- 重金属がゲルマニウム、セシウム、コバルト、マンガン、ウラン、パラジウム、鉄、銅、ニッケルおよび白金からなる群より選ばれた少なくとも一種の金属である特許請求の範囲第1項記載の重金属の回収方法。
- 重金属が第15族金属である特許請求の範囲第1項記載の重金属の回収方法。

5 重金属を含有する溶液がバイヤー法アルミナ製造工程のアルミニウムナトリウム水溶液または原子力発電プラント工程水である特許請求の範囲第1項記載の重金属の回収方法。

6 重金属を含有する溶液が鉱石抽出液である特許請求の範囲第1項記載の重金属の回収方法。

7 酸水溶液が硫酸または硝酸の水溶液である特許請求の範囲第1項記載の重金属の回収方法。

8 アルカリ水溶液が水酸化ナトリウムまたは水酸化カリウムの水溶液である特許請求の範囲第1項記載の重金属の回収方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は重金属を含有する溶液からの重金属の回収方法に関する。さらに詳細には官能基としてアミドキシム基および/またはイミドジオキシム基を有するキレート剤の官能基を分解処理して得られるキレート剤を使用する重金属を含有する溶液からの重金属の回収方法に関する。

(従来の技術)

近年、キレート剤を工場廃液からの重金属の除去剤として、また有害重金属を含有する廃液から有害重金属の捕集剤等として利用することが広く行われている。例えば、排水等の数ppmまたはそれ以下の濃度の重金属を含有する廃液から有害重金属を除去するに当り、ステレンジビニルベンゼン共重合体をクロルメチル化し、次いでイミノジ酢酸を反応せしめて得られるキレート樹脂(日化協月報25(1)、24頁(1972))、およびイミノジ酢酸、フェノール類、アルデヒド類共存下でマンニヒ反応を行った後、アルデヒド類、フェノール類をさらに加え重合せしめて得られるキレート樹脂(特開昭 50-107092号公報、特開昭 50-101490号公報、特開昭 50-103590号公報)を使用する方法等が提案されている。

(発明が解決しようとする問題点)

しかし、公知のキレート樹脂はいずれも溶液中に存在する他の共存イオンの影響を受け易い

ため、共存イオンが混在する工場排水等の場合には著しく吸着能力が低下するとか、また塩濃度が高い水溶液下での重金属の吸着平衡濃度が低いという不都合を有している。

かかる事情に鑑み、本発明者は共存イオンの影響を受けにくく、また塩濃度の高い水溶液下でも重金属の吸着平衡濃度を低くすることができ、重金属の回収方法を見出すべく鋭意研究した結果、本発明方法を完成するに至った。

(問題を解決するための手段)

すなわち本発明は、官能基としてアミドキシム基および/またはイミドジオキシム基を有するキレート化剤を酸またはアルカリ水溶液と加熱することにより官能基を分解処理して得られるキレート化剤と重金属を含有する廃液とを接触させることを特徴とする重金属の回収方法である。

本発明の官能基の分解処理に付されるキレート化剤としては、例えば以下のものが挙げられる。

- ①アクリロニトリル、ロークロルアクリロニトリル、シアン化ビニリデン、メタアクリロニトリル等のシアン化ビニル系単量体の重合体またはシアン化ビニル系単量体と共重合可能な他のエチレン系不飽和単量体との共重合体に、ヒドロキシルアミンまたはヒドロキシルアミンの誘導体を反応させて得られるアミドキシム基および/またはイミドジオキシム基を有する樹脂、
- ②アクリロニトリル、ロークロルアクリロニトリル、シアン化ビニリデン、メタアクリロニトリル等のシアン化ビニル系単量体にヒドロキシルアミンまたはヒドロキシルアミン誘導体を反応させて得られるシアン化ビニル系誘導体を単独重合または共重合可能な他のエチレン系不飽和単量体と重合させて得られる樹脂、
- ③クロルメチル基、スルホニクロリド基、カルボニクロリド基、イソシアナート基、エポキシ基、アルデヒド基等のアミンとの反応性がある官能基を有したステレンジビニルベンゼン共重合体、フェノール樹脂、ポリエチレン、

- ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル等の重合体(以下、アミン反応性基を有した樹脂と称す。)
- にアミノアセトニトリル、アミノマロニトリル、ジアミノマレオニトリル、ジシアンジアミド、イミノジアセトニトリル、1-アミノ-2-シアノエタン、4-アミノベンゾニトリル、1-アミノ-3-シアノプロパン等のアミノ基、イミノ基を有するニトリル化合物を反応させ、
- 次いでヒドロキシルアミンまたはヒドロキシルアミン誘導体を反応させて得られる樹脂、
- ④前記アミノ基、イミノ基を有するニトリル化合物とヒドロキシルアミンまたはヒドロキシルアミン誘導体との反応により得られる生成物を前記のアミンとの反応性がある官能基を有する樹脂に反応させて得られる樹脂、
- ⑤スルホン酸基、カルボン酸基、硝酸基、ジチオカルボン酸基、アルキルアミノ基等を有するステレンジビニルベンゼン共重合体、フェノール樹脂等の樹脂をハロゲン化処理して得られる樹脂に前記アミノ基、イミノ基を有するニト

リル化合物とヒドロキシルアミンまたはヒドロキシルアミン誘導体との反応により得られる生成物を反応させて得られる樹脂、

①ベンズアミドキシム、ベンジルアミノ-N-メタンジアミドキシム、ベンジルアミノ-N-エタンジアミドキシム、(2-ベンゾイミダゾリルチオ)アセトアミドキシム、(2-ベンゾイミダゾリルチオ)エチルアミドキシム、(2-ベンゾイミダゾリルチオ)プロピルアミドキシム、1, 2-ベンズイソキサゾール-3-アセトアミドキシム、5-フルオロ-1, 2-ベンズイソキサゾール-3-アセトアミドキシム、フェニルスルフィニルアセトアミドキシム、(3-クロルフェニルスルフィニル)-アセトアミドキシム等の少くとも分子中に1個のアミドキシム基を有する化合物、前記化合物の混合物または前記化合物とアニリン、レゾルシン、3-アミノピリジン、4-アミノピリジン、4-アミノベンゼンスルホン酸、4-アミノカルボン酸との混合物とホルマリン、エポ

キシロヒドリン、エポキシヒドリン等とを縮合反応させて得られる樹脂、

③3, 4-ジシアノフェノール、3-シアノ-4-シアノメチルフェノール、3, 4-ジシアノアニリン等のジシアノ化合物、前記化合物の混合物または前記化合物とアニリン、レゾルシン、3-アミノピリジン、4-アミノピリジン、4-アミノベンゼンスルホン酸、4-アミノカルボン酸との混合物とホルマリン、エポキシヒドリン、エポキシヒドリン等との縮合反応生成物にヒドロキシルアミンまたはヒドロキシルアミン誘導体を反応させて得られる樹脂、

④前記ジシアノ化合物とヒドロキシルアミンまたはヒドロキシルアミン誘導体との反応により得られる生成物とアニリン、レゾルシン、3-アミノピリジン、4-アミノピリジン、4-アミノベンゼンスルホン酸、4-アミノカルボン酸との混合物とホルマリン、エポキシヒドリン、エポキシヒドリン等とを縮合反応させて得られる樹脂、

⑤ラウリルベンズアミドキシム、ラウリルアミドキシム、オクタチルベンズアミドキシム、オクタチルアミドキシム等低分子アミドキシム化合物または3-オクタチルピリジン-2, 5-ジオキシム、3-オクタチルピリジン-2, 6-ジオキシム、4-ラウリルピペラジン-2, 6-ジオキシム等の低分子イミドジオキシム化合物、⑥上記アミドキシムおよび/またはイミドジオキシム基を有する樹脂または低分子化合物を活性剤、アルミナ、ゼオライト等に吸着保持した複合吸着剤、

官能基の分解処理は前記アミドキシム基および/またはイミドジオキシム基を有するキレート剤を酸またはアルカリ水溶液と加熱処理することにより行われる。

酸水溶液としては例えば硫酸、硝酸等の硫酸水溶液が、アルカリ水溶液としては例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の水溶液が用いられる。酸またはアルカリ水溶液の濃度は特に限定されるものではなく、酸とアルカリでは

多少異なるが、通常0.5～1.0規定程度の水溶液が用いられる。

通常、アルカリ水溶液を用いる場合には約70～110℃で約1～12時間、酸水溶液を用いる場合には約40～80℃で約10分～5時間加熱する。

これらの条件は、酸またはアルカリ水溶液の量、種類、濃度等によって変わるもので、これは適宜予備実験を行うことにより設定することができる。

官能基としてアミドキシム基および/またはイミドジオキシム基を有するキレート剤を酸またはアルカリ水溶液と加熱することにより官能基を分解処理して得られるキレート剤が如何なる官能基を有するかは定かではないが、分解処理中にアンモニアおよび/またはヒドロキシルアミンが発生することから酸アンモニア、酸ヒドロキシルアミン、加水分解等により、分子内に酸アミド、イミドモノキシム等の官能基が生成しているものと考えられる。

上記のような方法で製造したアミドキシム基およびまたはイミドジオキシム基を分解処理して得られるキレート剤と重金属を含有する母液との接触方法は、特に制限されるものではなく、例えば、アミドキシム基およびまたはイミドジオキシム基を分解処理して得られるキレート剤が固休状である場合には、キレート剤を充填した塔内へ重金属を含有する母液を通過する方法、重金属を含有する母液の中へキレート剤を投じ、次いで濾過分離する方法等が、またキレート剤が母液状の場合には、そのままあるいは母液の存在下で重金属含有母液と接触させた後、分離分離する方法等が採用される。

キレート剤と重金属を含有する母液との接触温度は特に制限されるものではないが、通常10～100℃の温度で実施される。

また接触時間も特に制限されるものではない。本発明のキレート剤により吸着された重金属は適当な溶剤、例えば塩酸、硫酸、硝酸、

硝酸、塩化ソーダ、イミノジ酢酸、エチレンジアミン四酢酸等を用いて溶離回収するか、加熱して溶剤と接触することにより、重金属をキレート剤から分離する。

このようにして分離回収された重金属は、そのまま、あるいは金属の種類、用途、分離方法によっても異なるが、中和、蒸留等の処理を行って金属水酸化物として回収したり、あるいはそのまま還元剤による処理または電解を実施することにより、金属として回収し、使用することができる。

このようにして重金属を吸着した後のキレート剤は、そのまま、あるいは必要に応じて水洗及びまたは水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、アンモニア等の塩基性水溶液、塩酸、硫酸、硝酸、硝酸等の酸性水溶液と接触処理を行った後、再び重金属の吸着捕集剤として繰り返し用いることができる。

(発明の効果)

本発明方法によれば、共存イオンの影響を受けにくく、また塩濃度の高い水溶液下での重金属の吸着平衡濃度を低くすることが可能であり、その工果的価値は大きい。

(実施例)

以下、本発明を実施例によってさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例によって限定されない。

実施例1

アクリロニトリル-ビニルベンゼン共重合体とヒドロキシルアミン水溶液との反応により得られたアミドキシム基を有するキレート剤(窒素含量21.5重量%)130重量部を20重量%濃度の苛性ソーダ水溶液200重量部と80～90℃で6時間加熱し、アミドキシム基の分解処理を行った。加熱処理中アンモニアとヒドロキシルアミンの発生が見られた。加熱処理後、濾過、水洗、乾燥したところ、窒素含量17.1重量%のアミドキシム基を分解処理したキレート剤119重量部を得た。(以下、

本キレート剤をキレート剤Aと称す。)

キレート剤A10gを内径12mmのガラス管に充填し、塔頂よりウラン100mg/g、コバルト100mg/g、マンガン100mg/g、パラジウム100mg/g、塩化ナトリウム3g/g濃度の母液1gを5時間流し、流出液中の各金属元素濃度の分析を行ったところ、ウラン0.8mg/g、コバルト0.2mg/g、マンガン0.3mg/g、パラジウム0.9mg/gであった。

比較例1

実施例1のキレート剤Aの代わりに実施例1で分解処理に用いたアミドキシムを有するキレート剤(以下、本キレート剤を分解未処理キレート剤Aと称す。)を用いた以外は、実施例1と同様にして同一組成、濃度の母液を流した。流出液中の各金属元素濃度はウラン73mg/g、コバルト87mg/g、マンガン93mg/g、パラジウム67mg/gであった。

実施例2～4、比較例2～4

実施例1で用いたアミドキシム基を有するキ

レート化剤の代わりに、以下のキレート化剤を用いた以外は実施例1と同様の方法でアミドキシ基および/またはイミドジオキシ基の分解処理を行った。

キレート化剤B: クロロメチル化ステレンジビニルベンゼン樹脂にジアミノマレオニトリルを反応させ、さらにヒドロキシルアミンを反応させて得られるイミドジオキシ基を有するキレート化剤（以下、本キレート化剤を分解未処理キレート化剤Bと称す。）を実施例1と同様の方法で分解処理を行って得たキレート化剤。

キレート化剤C: シアン化ビニリデンとジビニルベンゼンとアクリル酸メチルとの共重合体をヒドロキシルアミンと反応させて得られたビニルジアミドジオキシム-ジビニルベンゼン-アクリル酸系キレート化剤（以下、本キレート化剤を分解未処理キレート化剤Cと称す。）を実施例1と同様の方法で分解処理を行って得たキレート化剤。

キレート化剤D: ベンズアミドキシムとレゾ

ルシンとホルマリンを反応させて得たキレート化剤（以下、本キレート化剤を分解未処理キレート化剤Dと称す。）を実施例1と同様の方法で分解処理を行って得たキレート化剤。

以上のキレート化剤を、各々10mlを内径12mmのカラムに充填し、床頂よりウランが100mg/L、ガリウムが150mg/L、濃度のバイヤー法アルミナ製造工程のアルミニウム水溶液1Lを20時間で流し、流出液中のウラン、ガリウム濃度の分析を行った。結果を第1表に示す。

実施例5~8、比較例5~8

実施例1~4および比較例1~4で用いたキレート化剤A、B、C、Dおよび未分解キレート化剤A、B、C、Dの各々10mlを内径12mmのカラムに充填し、イットリウム（Y）、ランタン（La）、ネオジム（Nd）、サマリウム（Sm）、ユーロビウム（Eu）、ガドリニウム（Gd）、テルビウム（Tb）、ホロニウム（Pr）およびビスマス（Bi）を

それぞれ100mg/L含む、pH=1.5の溶液1Lを10時間で床頂より流したところ、床出口の流出液中の金属濃度は第2表の通りであった。

実施例9~12、比較例9~12

実施例1~4で用いたものと同一アミドキシ基および/またはイミドジオキシ基を有する重合体の各々100重量部を、8重量パーセント濃度の硫酸水溶液200重量部と50℃で4時間加熱処理し、アミドキシ基および/またはイミドジオキシ基の分解処理を行った後、種温水洗して得たキレート化剤（以下、これらのキレート化剤をそれぞれキレート化剤E、F、G、Hと称す。）の各々10mlを内径12mmのカラムに充填し、ウラン100mg/L、金100mg/L、銅100mg/L、パラジウム100mg/L、ゲルマニウム100mg/L、塩化ナトリウム3g/L、pH2.3の溶液1Lを5時間で床頂より流したところ床出口の流出液中の金属濃度は第3表に示すような結果であった。

第1表

		処理後金属濃度 (mg/L)	ウラン (mg/L)	ガリウム (mg/L)
実施例	2	キレート化剤 B	0.7	3.7
	3	" C	0.4	4.5
	4	" D	1.2	4.8
比較例	2	分解未処理キレート化剤 B	8.7	3
	3	" C	8.5	1.2
	4	" D	9.3	2.0

第 2 表

	抽出液の種類	処理金属濃度 (mg/d)							
		Y	La	Md	Se	Eu	Gd	Pu	Yb
実 施 例	5 4-1-1抽出液A	9	18	2	<1	<1	<1	<1	<1
	6 4-1-1抽出液B	12	13	7	<1	<1	<1	<1	<1
	7 4-1-1抽出液C	20	25	14	7	5	6	7	7
	8 4-1-1抽出液D	12	16	7	3	<1	<1	<1	<1
比 較 例	5 分解未処理 4-1-1抽出液A	75	92	95	99	100	94	94	100
	6 分解未処理 4-1-1抽出液B	82	89	99	100	100	100	95	100
	7 分解未処理 4-1-1抽出液C	88	100	98	100	100	97	95	95
	8 分解未処理 4-1-1抽出液D	79	89	100	99	99	100	100	100

第 3 表

	抽出液の種類	処理金属濃度 (mg/d)				
		9-1-1	金	銅	75PbL	98PbL
実 施 例	9 4-1-1抽出液E	<0.1	2.3	3.2	1.1	3.2
	10 4-1-1抽出液F	<0.1	1.7	6.7	0.9	2.9
	11 4-1-1抽出液G	<0.1	1.9	4.3	1.0	3.0
	12 4-1-1抽出液H	<0.1	2.7	8.1	1.2	4.6
比 較 例	9 分解未処理 4-1-1抽出液A	49	14	37	15	14
	10 分解未処理 4-1-1抽出液B	47	11	39	15	17
	11 分解未処理 4-1-1抽出液C	43	12	31	14	14
	12 分解未処理 4-1-1抽出液D	55	16	42	19	23